

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Michiei NAKAMURA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ELECTROLYTE COMPOSITIONS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**:
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-221903	July 30, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

James D. Hamilton
Registration No. 28,421



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 3 0 日
Date of Application:

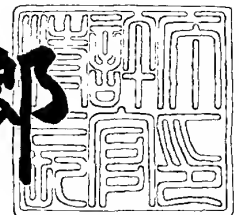
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 2 1 9 0 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 2 1 9 0 3]

出 願 人 大 日 精 化 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太 田 信 一 郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 3 8 2 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 DN02730

【提出日】 平成14年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 04/02

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

 【氏名】 中村 道衛

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

 【氏名】 吉川 幸男

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

 【氏名】 滝澤 稔

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

 【氏名】 藤田 寿康

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

 【氏名】 土居 誠司

【特許出願人】

 【識別番号】 000002820

 【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社

【代理人】**【識別番号】** 100077698**【弁理士】****【氏名又は名称】** 吉田 勝広**【選任した代理人】****【識別番号】** 100098707**【弁理士】****【氏名又は名称】** 近藤 利英子**【選任した代理人】****【識別番号】** 100107788**【弁理士】****【氏名又は名称】** 吉田 広志**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 010135**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0106762**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解質組成物、電解質組成物シート及びそれらを用いた電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子成分と無機電解質成分を含有する電池に使用される電解質組成物において、該高分子成分が環状カーボネート基を含有する（共）重合体であり、該無機電解質成分がリチウムイオン、ナトリウムイオン及び／又はカリウムイオンを生成する無機化合物と、必要に応じて更に有機溶媒を含有することを特徴とする電解質組成物。

【請求項 2】 オリゴマー成分と無機電解質成分を含有する電池に使用される電解質組成物において、該オリゴマー成分が分子中に 2 個以上の環状カーボネート基を含有するオリゴマーであり、該無機電解質成分がリチウムイオン、ナトリウムイオン及び／又はカリウムイオンを生成する無機化合物と、必要に応じて更に有機溶媒を含有することを特徴とする電解質組成物。

【請求項 3】 環状カーボネート基を含有する（共）重合体が非架橋（共）重合体及び／又は架橋（共）重合体である請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 4】 環状カーボネート基を含有する重合体がサイクリックカーボネートプロピル（メタ）アクリレート、アリルサイクリックカーボネートプロピルエーテルおよび（3，4-サイクリックカーボネート）-ブテン-1 からなる群から選ばれた環状カーボネート基を含有する単量体の（共）重合体およびクレゾールノボラック樹脂（サイクリックカーボネートプロピル）エーテルである請求項 1 に記載の電解質組成物。

【請求項 5】 環状カーボネート基を含有するオリゴマーがソルビトールテトラサイクリックカーボネートプロピルエーテル、グリセロールトリサイクリックカーボネートプロピルエーテル、ジグリセロールテトラサイクリックカーボネートプロピルエーテル、トリグリセロールペンタサイクリックカーボネートプロピルエーテル、トリメチロールプロパントリサイクリックカーボネートプロピルエーテル、ペンタエリスリトールテトラサイクリックカーボネートプロピルエーテル、レゾルシノールジサイクリックカーボネートプロピルエーテル、ポリ（2～2

2) エチレングリコールジサイクリックカーボネートプロピルエーテル、ポリ (2~11) プロピレングリコールジサイクリックカーボネートプロピルエーテルおよびフタル酸ジサイクリックカーボネートプロピルエステルからなる群から選ばれた1種又は2種以上のオリゴマーである請求項2に記載の電解質組成物。

【請求項6】 無機電解質成分が過塩素酸リチウム、4フッ化ホウソ酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、3フッ化メタンスルホン酸リチウムおよびリチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミドからなる群から選ばれたリチウムイオンを生成するリチウム塩である請求項1または2に記載の電解質組成物。

【請求項7】 有機溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよびジフェニルカーボネートからなる群から選ばれた1種又は2種以上の有機溶媒である請求項1または2に記載の電解質組成物シート。

【請求項8】 電池に使用される電解質組成物が、(1) 環状カーボネート基を含有する(共)重合体と電解質と、必要に応じて更に有機溶媒を含有してなる電解質組成物の固体状あるいはゲル状のフィルムあるいはシート(本発明において、両者をまとめて「シート」という場合がある)、(2) 環状カーボネート基を含有するオリゴマー成分と電解質と、必要に応じて更に有機溶媒を含有してなるからなる電解質組成物の固体状あるいはゲル状のシート、(3) 環状カーボネート基を含有する(共)重合体、環状カーボネート基を含有するオリゴマーおよび無機電解質と、必要に応じて更に有機溶媒を含有してなる電解質組成物の固体状あるいはゲル状のシートであることを特徴とする電解質組成物シート。

【請求項9】 電池に使用される高分子電解質組成物が、(1) 単独の固体状シートあるいはゲル状シート、(2) 織布、不織布及び/又はその複合布に含浸された固体状シートあるいはゲル状シート、(3) 多孔性ポリオレフィンフィルムに塗布された固体状シートあるいはゲル状シート、(4) 電極物質に貼り付け、含浸あるいは塗布された固体状シートあるいはゲル状シート、あるいはそれらの2種以上の複合シートである請求項7に記載の電解質組成物シート。

【請求項10】 請求項1~6のいずれか1項に記載の電解質組成物を装填した

ことを特徴とする電池。

【請求項 11】 請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の電解質組成物シートを装填した装填したことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電解質組成物及びそれを用いた電池に関する。更に詳しくは電解質組成物に使用するイオン伝導体成分として環状カーボネート基を含有する重合体及び／又は環状カーボネート基を含有するオリゴマーを使用することによる電解質組成物および電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年情報技術（IT）の発展に伴い、電子機器の小型化、軽量化が目覚しく、特にノート型パーソナルコンピュータやパーソナルデジタルアシスタント（携帯情報端末）の普及や時計、携帯ラジオ、携帯カセットプレイヤー、携帯コンパクトディスクプレイヤー、ビデオカメラ、携帯電話、デジタルカメラなどの携帯機器類の需要が拡大している。これら電子機器類の小型化、高性能化に合わせて電源として使用される電池においても薄型化、軽量化、小型化、高性能化が要求されている。リチウム二次電池は単位体積あたりのエネルギー密度が高く、電圧が高いほか電池の重量も他の電池に比して軽いため携帯用電子機器の小型軽量化および長時間の使用に好適である特長を有する。又、エネルギー密度、高出力密度とも最も高く、小型化が可能であることから、ニッケル水素電池と共に、ハイブリッド車や電気自動車、燃料電池自動車電池として搭載する試みがなされている。

【0003】

従来のリチウム電池はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどを用いた有機溶剤系電解質（イオン伝導体）を使用していたが、軽量化、薄型化および安全性の向上のためにポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化オレフィンなどを用いた高分子電解質を使用した高分子リチウム電池が

開発されている。然しながらこれらの高分子電解質は軽量化、薄型化および安全性の向上の面では非常に効果的であったが、有機溶剤系電解質に比べ電池としての最も重要な性能であるリチウムイオンの移動による比イオン電導性が室温で $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度であり、有機溶剤系電解液の 10^{-2} S/cm に比べ劣っており、ゲル状高分子電解質を用いても $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 程度で一步及ばず、更なる改善が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、有機溶剤系電解質に近いイオン伝導性を有する高分子電解質及び／又はオリゴマー電解質を使用して、単独あるいは支持基材と共にシート状に成型可能であり、また有機溶剤系電解質を容易に吸収してゲル状態にし得る電解液の固形化材料およびそれらを使用した電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、高分子成分及び／又はオリゴマー成分と無機電解質成分、必要に応じて更に有機溶媒を含有する電池に使用される電解質組成物において、該高分子成分が環状カーボネート基を含有する重合体であり、該オリゴマー成分が分子中に2個以上の環状カーボネート基を含有するオリゴマーであり、該無機電解質成分がリチウムイオン、ナトリウムイオン及び／又はカリウムイオンを生成する無機化合物であることを特徴とする電解質組成物、および該高分子電解質組成物を単独及び／又は支持基材に加工した固体シートあるいはゲル状シートの形で装填する電池を提供する。

【0006】

本発明の特長である環状カーボネート基を含有する重合体および環状カーボネート基を含有するオリゴマーはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶剤と同じ環状カーボネート基を側鎖に有する高分子物およびオリゴマーであることから、これらを用いた電解質組成物は上記の有機溶剤系電解質に近いイオン伝導性を有し、2次電池として優れた性能を示すものである。また、環状カーボネート基を含有する重合体は、高分子物として電解質組成物のシート

に加工することが出来るので、電池の軽量化、薄型化および安全性などの向上が図れる。

【0007】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明を特徴付ける環状カーボネート基を含有する重合体は、従来公知の環状カーボネート基を含有する重合体および共重合体が挙げられる。本発明の環状カーボネート基は5員環カーボネート基である1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を示すものであるが、本発明においては環状カーボネート（サイクリックカーボネート）基と称する。

【0008】

環状カーボネート基を有する単量体あるいは（共）重合体を合成する方法としては、 α , β -ジヒドロキシ基にホスゲンを反応させる方法やエポキシ基に二酸化炭素ガスを反応させる方法、1-ヒドロキシエチレンカーボネートやグリセリルカーボネートなどの反応性の環状カーボネートをカルボキシル基などの反応性基と反応させる方法などがある。ホスゲンを反応させる方法は分子間反応などの副反応が多く好ましくない。後の二方法、特にエポキシ基に二酸化炭素ガスを反応させる方法が好ましい。

【0009】

したがって、環状カーボネート基含有する重合体および共重合体を合成する方法としては、（1）エポキシ基を有する単量体に二酸化炭素ガスを反応させるか、カルボキシル基などの反応性基を有する単量体に1-ヒドロキシエチレンカーボネートやグリセリルカーボネートなどを反応させて、先ず環状カーボネート基を含有する単量体を合成し、次いで必要に応じて他の共単量体と共に重合し、環状カーボネート基含有する（共）重合体を合成する方法、および（2）エポキシ基を有する単量体を必要に応じて他の共単量体と共に重合させて、エポキシ基を有する（共）重合体を合成し、次いでそれを二酸化炭素ガスと反応させる方法などが挙げられる。特に（2）の方法でエポキシ基を有する（共）重合体に二酸化炭素ガスを反応させる方法が容易で且つ副反応が少なく、合成工程上好ましい方

法である。

【0010】

(2) の反応はエポキシ基を有する (共) 重合体の溶剤溶液、溶剤で膨潤させたポリマーゲルの分散系あるいは固体の粉末状態で二酸化炭素ガスと反応させて環状カーボネート基を有する (共) 重合体を得ることができる。後述するように本発明の環状カーボネート基を有する (共) 重合体としては非架橋型 (共) 重合体及び架橋型の共重合体が単独であるいは混合して使用される。

【0011】

環状カーボネート基を含有する単量体あるいは重合体構成単位としては、たとえばサイクリックカーボネートプロピル (メタ) アクリレート、アリルサイクリックカーボネートプロピルエーテルおよび (3, 4-サイクリックカーボネート) -ブテン-1 などがその典型的単量体あるいは重合体構成単位として挙げられる。これらの環状カーボネート基を含有する単量体あるいは重合体構成単位を生成させるために二酸化炭素ガスと反応させるエポキシ基を有する単量体あるいは重合体構成単位としては、グリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル、(3, 4-エポキシ) -ブテン-1 その他のエポキシ基を有する公知の単量体あるいは重合体構成単位も使用される。縮合樹脂系としてクレゾールノボラック樹脂グリシジリエーテルに二酸化炭素ガスを反応させたクレゾールノボラック樹脂 (サイクリックカーボネートプロピル) エーテルなども挙げられる。

【0012】

電導率を有機溶剤系電解質組成物の電導率に近くするためにはできるだけ共単量体を使用しない単独重合体ないしはその架橋重合体が好ましいが、高分子電解質組成物の後述するような皮膜物性の向上や溶解性、併用する固着剤との親和性などの向上などのためには各種の共単量体を共重合することも好ましい。共単量体としては、たとえばアルキル (C1~C23) (メタ) アクリレート、ヒドロキシアリル (C2~C4) (メタ) アクリレート、アルコキシ (C1~C4) アルキル (C2~C4) (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、アルコキシ (C1~C4) ポリエチレンオキシ (メタ) アクリ

レート、(メタ) アクリロニトリルなどが好ましい。必要に応じて併用される固着剤としては、接着剤、塗料ベヒクル、インキワニスなどの用途に使用されている(メタ) アクリル系、ビニル系、オレフィン系、ポリエステル系などの従来公知の溶剤可溶形の重合体を使用される。

【0013】

高分子電解質組成物をゲル状にするために(共) 重合体は架橋構造にされるが、化学結合方式と物理的方式があり、場合によってはそれらの方式を合わせても良い。化学的架橋方式は重合性基を二個以上有する共単量体を共重合する方法と(共) 重合体に反応基を導入し、架橋剤で後架橋する方法があり、物理的方式は分子中に非相溶性重合体セグメントを導入し、凝集相あるいは結晶相を形成させ、それを架橋点として利用するものである。

【0014】

重合性基を二個以上有する共単量体としては、従来公知のたとえばジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、(ポリ) エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、(ポリ) プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、N、N'-メチレンビスアクリルアミド、1, 3-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート等である。

【0015】

後架橋形式としては共重合体の水酸基、カルボン酸基などを利用して架橋される。架橋剤はイソシアネート基やエポキシ基などを有する多官能性化合物が使用される。反応性共単量体および架橋剤はそれぞれ公知のものが使用される。たとえば、反応性共単量体としてはたとえばヒドロキシアルキル(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、アリルアルコール、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、その無水物、フマル酸などであり、架橋剤としては

たとえばジメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジントリイソシアネート、トリメチロールプロパンヘキサメチレンジイソシアネートアダクト、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネートアダクト、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルなどである。

【0016】

物理的架橋方式としては環状カーボネート基を含有する重合体鎖と相溶性を有しない重合体鎖をハードセグメントとしてブロック型あるいはグラフト型の共重合体にすることで達成される。ハードセグメントの例としては、たとえばポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。このハードセグメントは環状カーボネート基を含有する重合体鎖に対して相溶せず、物理的結晶あるいは凝集といういわゆるミクロドメイン構造により架橋の役割を果たす。これは高分子電解質としての単独皮膜強度あるいはゲル強度の向上、高い安定性、電極や支持基材などへの密着性の向上、皮膜形成あるいは塗布処理する際の汎用溶剤への溶解性の向上、必要に応じて添加される高分子固着剤との親和性の向上などの機能を有している。

【0017】

無機電解質成分としてはリチウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩からなる群から選ばれた無機塩が使用され、特にリチウム塩が好ましい。具体的には従来公知の過塩素酸リチウム (LiClO_4)、4フッ化ホウソ酸リチウム (LiBF_4)、6フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、3フッ化メタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) などが使用される。

【0018】

有機溶媒としては従来公知の電池に使用される有機溶媒が使用され、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジフェニルカーボネートなどである。特にエチレンカーボネート単独あるいは更にプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートを組み合わせた電解液溶媒が好ましい。

【0019】

本発明を特徴付ける環状カーボネート基を有するオリゴマーとしては2個以上の環状カーボネート基を有する分子量300ないし10,000の有機化合物であり、従来公知のポリエポキシ化合物に由来するポリサイクリックカーボネート化合物が必要に応じて単独ないし組み合わせて使用される。たとえばソルビトールテトラサイクリックカーボネートプロピルエーテル、グリセロールトリサイクリックカーボネートプロピルエーテル、ジグリセロールテトラサイクリックカーボネートプロピルエーテル、トリグリセロールペンタサイクリックカーボネートプロピルエーテル、トリメチロールプロパントリサイクリックカーボネートプロピルエーテル、ペンタエリスリトールテトラサイクリックカーボネートプロピルエーテル、レゾルシノールジサイクリックカーボネートプロピルエーテル、ポリ(2~22)エチレングリコールジサイクリックカーボネートプロピルエーテル、ポリ(2~11)プロピレングリコールジサイクリックカーボネートプロピルエーテルおよびフタル酸ジサイクリックカーボネートプロピルエステルなどが挙げられる。

【0020】

正極と負極が接触するのを防ぐためのセパレータとして多孔性ポリオレフィンフィルムを使用されているが、電解質組成物を処理する支持基材としても使用される。ポリオレフィンの材質としては従来公知のポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリイソプレンなどが使用される。

本発明の高分子電解質組成物の物性、強度が優れている場合には、併せてセパレータの機能も持たせることも出来る。

【0021】

環状カーボネート基を含有する(共)重合体及び／又は環状カーボネート基を含有するオリゴマーと無機電解質成分からなる電解質組成物を電池に装填するに際しては、該電解質組成物をいろいろな形に加工して使用される。たとえば、(1)環状カーボネート基を含有する(共)重合体と電解質と、必要に応じて更に有機溶媒を含有してなる電解質組成物の固体状あるいはゲル状のフィルムあるいはシート、(2)環状カーボネート基を含有するオリゴマー成分と電解質と、必

要に応じて更に有機溶媒を含有してなる電解質組成物の固体状あるいはゲル状のシート、(3) 環状カーボネート基を含有する(共)重合体、環状カーボネート基を含有するオリゴマーおよび無機電解質と、必要に応じて更に有機溶媒を含有してなる電解質組成物の固体状あるいはゲル状のシートなどに加工され使用される。

【0022】

ゲル状の電解質組成物の調製の方法としては、使用する高分子電解質組成物の液状物に有機溶媒を含有させて各種シート状に加工する方法、固体状の電解質組成物シートを有機溶媒中に浸漬する方法、装填後に有機溶媒を注入する方法、あるいは無機電解質成分を含まない高分子組成物固体状シートを無機電解質成分を含む有機溶媒系電解液中に浸漬する方法、装填後に無機電解質成分を含む有機溶媒系電解液を注入する方法などがある。

【0023】

電解質組成物を加工強度を保持しつつ、出来るだけ厚さを薄くするために、織布、不織布あるいはその複合布などの支持体や一般にセパレータとして使用される多孔性ポリオレフィンフィルムを使用して電解質組成物を含浸、塗布する方法も好ましい。塗布あるいは含浸する方法としては、液状電解質組成物の場合には上記した支持体などあるいは電極材料に塗布あるいは含浸する方法が挙げられる。塗布する方式としては電解質組成物の性状、加工処理条件あるいは処理する支持体や電極材料に合わせて従来公知のコーティング方式から適切に選択される。したがってコーターも従来公知のコーターから適切に選択され、使用される。たとえば液状の電解質組成物に対してはエアドクタコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、キャストコーター、スプレーコーター等が使用される。

【0024】

又、高分子電解質組成物のシート類を多孔質化したい場合には、液状高分子電解質組成物をキャストした湿潤状態のものや不織布、多孔質フィルムなどに含浸、塗布処理した未乾燥の湿潤状態のものを有機溶媒中に投入して脱溶剤し、次いで

乾燥することによって得ることができる。又、熱溶融性の高分子電解質組成物に対しては押出しコーター、加熱2本ロール、加熱3本ロール、プレス成型加工機、押出成型加工機、インフレーション成型加工機などの公知のプラスチック加工機を利用してシート状にあるいは支持体上に加工することができる。シートを支持体に貼付する方法としては高分子電解質組成物シートを熱ロールあるいは熱プレスで圧着して接着させることも出来る。

【0025】

電池に装填される形状としては、たとえば（１）単独の固体状シートあるいはゲル状シート、（２）織布、不織布及び／又はその複合布に含浸された固体状シートあるいはゲル状シート、（３）セパレータとして使用される多孔性ポリオレフィンフィルムに塗布された固体状シートあるいはゲル状シート、（４）電極物質に貼り付け、含浸あるいは塗布された固体状シートあるいはゲル状シート、（５）それらの２種以上の複合シートの形などが挙げられる。上記の高分子電解質組成物のシートあるいは加工品は物理的強度にも優れており、セパレータとして機能させることもできる。又、電極物質に貼付け、含浸、塗布することは電極と高分子電解質組成物との接触を良好にする効果がある。

【0026】

本発明の高分子電解質組成物を形成する別の方法として、前記したような環状カーボネート基を含有する単量体あるいはエポキシ基を含有する単量体を必要に応じて前記した共単量体、特に架橋形成性共単量体に無機電解質成分更に必要に応じてカーボネート系溶剤や他の有機溶剤や有機オリゴマーを混合し、単独であるいは多孔性フィルムや不織布などの支持体や電極材料などに処理し、ついで重合反応させて高分子化し、更にエポキシ基を有する重合体の場合には二酸化炭素ガスと反応させることによって環状カーボネート基を有する重合体に変換する。重合反応は従来公知のラジカル重合触媒、イオン重合触媒を用いる熱重合反応、紫外線重合反応、電子線重合、放射線重合などで行われる。ラジカル重合開始剤としては従来公知のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノバレリック酸、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイドなどが使用される。

【0027】

前記した電解質組成物を含浸、塗布させる織布、不織布あるいはその複合布などの支持体の材質としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアクリルニトリル、ポリエステル、塩化ビニル、フッ化ビニリデン等であり、好ましくは、耐溶剤性、耐薬品性などに優れているポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルニトリルである。電解質組成物の固着性を向上させるためにオゾン酸化処理、シランカップリング剤処理などを行っても良い。前記した多孔性ポリオレフィンフィルムも同様に固着性を向上のための表面処理を施して使用することが望ましい。織布、不織布あるいはその複合布、多孔性フィルムの厚さは1～1,200 μm の範囲であって、好ましくは2～400 μm である。1 μm 以下では調製するのは困難であり、1,200 μm 以上では薄い電解質組成物の含浸シートや塗布シートなどは得られない。

【0028】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは重量基準である。

<実施例1>

(環状カーボネート基を含有する重合体の合成)

重合反応容器に冷却管、温度計、攪拌装置を設置し、ジメチルホルムアミド (DMF) 200 g、グリシジルメタクリレート (GMA) 50 gおよび重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 1.5 gを添加し、窒素ガスを流しながら80℃にて6時間重合反応を行い、GMA重合体を得た。次いで冷却管、温度計、攪拌装置および二酸化炭素の吹き込み管を装備した反応容器にグリシジルメタクリレート重合体20 gを含むDMF溶液100 gおよび臭化リチウム (LiBr) 1.22 gを添加し、更にDMF150 gを加えて、樹脂固形分を8%に調整した。二酸化炭素を毎分5.0リットルの量で吹き込みながら100℃にて2時間反応を進めた。得られた淡黄色透明の樹脂溶液をメタノールに滴下し、析出させ、濾過、乾燥して、淡黄色の樹脂が得られた。赤外吸収スペクトルで確認したところ910 cm^{-1} のエポキシ環に由来する吸収が消失し、18

00 cm⁻¹に環状カーボネート基に由来する吸収ピークが確認された。これを「環状カーボネート基を含有する重合体-1」とする。

【0029】

<実施例2>

(環状カーボネート基を含有する重合体の合成)

実施例1と同様にして重合反応容器にDMF 210 g、GMA 50 g (0.35 モル)、ヒドロキシエチルメタアクリレート 0.91 g (0.007 モル)、およびAIBN 1.5 gを添加し、重合反応を行い、ヒドロキシル基を有するGMA共重合体を得た。次いで実施例1と同様にして臭化リチウムを触媒にして樹脂固形分8%のDMF溶液に二酸化炭素を吹き込み環状カーボネート化反応を行った。終点は赤外吸収スペクトルで確認した。メタノールで析出させ、濾過、乾燥して、淡黄色の樹脂を得た。これを「環状カーボネート基を含有する重合体-2」とする。

【0030】

<実施例3>

(環状カーボネート基を含有する重合体の合成)

重合反応容器に冷却管、温度計、攪拌装置を設置し、イオン交換水 1,100 g、スチレンスルホン酸ナトリウム 6.37 g (0.031 モル) および過硫酸カリウム 3.0 gを室温で攪拌した。そこへGMA 228.9 g (1.61 モル) にジビニルベンゼン (100%換算) 1.91 g (0.015 モル) の混合液を添加し、乳化させた。窒素ガスを流しながら60℃にて重合を開始し、80℃にて6時間ソープフリー懸濁重合反応を行った。得られた重合液を乾燥し、架橋したGMA重合体微粒子粉末を得た。次いで得られたGMA重合体微粒子粉末 30 gをDMF 270 gに添加し、樹脂固形分10%のゲル状ポリマーの分散液とし、実施例1と同様にして臭化リチウムを触媒にして100℃にて2時間二酸化炭素を吹き込み環状カーボネート化反応を行った。ゲル状の樹脂微粒子を濾過、乾燥して、淡黄色の樹脂を得た。これを「環状カーボネート基を含有する重合体-3」とする。

【0031】

<実施例 4>

(環状カーボネート基を含有するオリゴマーの合成)

実施例 1 と同様にして反応容器に DMF 150 g にペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル (エポキシ等量: 229) 150 g および臭化リチウム 5.69 g を添加し、実施例 1 と同様にして二酸化炭素を吹き込み、環状カーボネート化反応を行った。終点は赤外吸収スペクトルで確認した。DMF を減圧にて溜去して、淡黄色の液状物を得た。これを「環状カーボネート基を含有するオリゴマー-1」とする。

【0032】

<実施例 5>

(環状カーボネート基を含有するオリゴマーの合成)

実施例 1 と同様にして反応容器に DMF 150 g にポリグリセロールポリグリシジルエーテル (エポキシ等量: 183) 150 g および臭化リチウム 7.12 g を添加し、実施例 1 と同様にして二酸化炭素を吹き込み、環状カーボネート化反応を行った。終点は赤外吸収スペクトルで確認した。DMF を減圧にて溜去して、淡黄色の液状物を得た。これを「環状カーボネート基を含有するオリゴマー-2」とする。

【0033】

<実施例 6>

(環状カーボネート基を含有するオリゴマーの合成)

実施例 1 と同様にして反応容器に DMF 150 g にポリエチレングリコールジグリシジルエーテル (エポキシ等量: 185) 150 g および臭化リチウム 5.69 g を添加し、実施例 1 と同様にして二酸化炭素を吹き込み、環状カーボネート化反応を行った。終点は赤外吸収スペクトルで確認した。DMF を減圧にて溜去して、淡黄色の液状物を得た。これを「環状カーボネート基を含有するオリゴマー-3」とする。

【0034】

<実施例 7~18>

(高分子電解質組成物溶液の調製)

上記した実施例で得られた「環状カーボネート基を含有する重合体」、「環状カーボネート基を含有するオリゴマー」、無機電解質材料および溶剤などと共に表1に示すように配合し、高分子電解質組成物固形シートの調製に使用する高分子電解質組成物溶液を調製した。得られた溶液をそれぞれ「高分子電解質組成物溶液-1」～「高分子電解質組成物溶液-6」とする。

【0035】

又、同様に表2に示すように配合し、高分子電解質組成物ゲルシートの調製に使用する高分子電解質組成物溶液を調製した。得られた溶液をそれぞれ「高分子電解質組成物溶液-7」～「高分子電解質組成物溶液-12」とする。

尚、表1において、材料を示す記号「TMP3HDI」は架橋剤のトリメチロールプロパントリヘキサメチレンジイソシアネートアダクト75%酢酸エチル溶液を示し、「LiClO₄EA溶液」は酢酸エチルにLiClO₄を1mol/Lの濃度に溶解させた溶液であり、「LiPF₆EA溶液」は酢酸エチルにLiPF₆を1mol/Lの濃度に溶解させた溶液を示す。

【0036】

又、「LiClO₄EC/PC/EA溶液」はエチレンカーボネート-プロピレンカーボネート-酢酸エチル混合溶媒(10:10:80)にLiClO₄を1mol/Lの濃度に溶解させた溶液であり、「LiPF₆EC/PC/EA溶液」は同混合溶媒にLiPF₆を1mol/Lの濃度に溶解させた溶液であり、EAは酢酸エチルを示す。

【0037】

表1

		実施例					
		7	8	9	10	11	12
電解質組成物を 調製する材料		電解質組成物液					
		- 1	- 2	- 3	- 4	- 5	- 6
環状カーボネート 重合体	- 1	19.0	13.3				9.5
	- 2			19.3	13.5	13.5	
	- 3						9.8
環状カーボネート オリゴマー	- 1		8.3				
	- 2				6.9		
	- 3					7.0	
TMP3HDI				0.8	0.3	0.3	
LiClO ₄ 酢酸エチル溶液 (ml)		100		100			100
LiPF ₆ 酢酸エチル溶液 (ml)			100		100	100	

【0038】

表2

		実施例					
		13	14	15	16	17	18
電解質組成物を調製する材料		電解質組成物液					
		- 7	- 8	- 9	- 10	- 11	- 12
環状カーボネート重合体	- 1	19.0	13.3				9.5
	- 2			19.3	13.5	13.5	
	- 3						9.8
環状カーボネートオリゴマー	- 1		8.3				
	- 2				6.9		
	- 3					7.0	
TMP3HDI				0.8	0.3	0.3	
LiClO ₄ EC/PC/EA 溶液 (ml)		100		100			100
LiPF ₆ EC/PC/EA 溶液 (ml)			100		100	100	
EA (ml)		100	100	100	100	100	100

【0039】

<実施例 19>

(高分子電解質組成物固形シートの調製)

実施例 7～12 で得られた「高分子電解質組成物溶液-1」ないし「高分子電解質組成物溶液-6」を塗布液としてポリプロピレン樹脂コート離型紙上にナイフコーターで乾燥膜厚が約 60 μ m の均一な厚みに塗布し、熱風乾燥し、剥離して高分子電解質組成物シートを作成した。これらをそれぞれ「高分子電解質組成物固形シート-1」ないし「高分子電解質組成物固形シート-6」とする。

【0040】

<実施例 20>

(高分子電解質組成物ゲルシートの調製)

実施例 19 と同様にして、実施例 13～18 で得られた「高分子電解質組成物

溶液-7」ないし「高分子電解質組成物溶液-12」を塗布液としてポリプロピレン樹脂コート離型紙上にナイフコーターで乾燥膜厚が約 $60\mu\text{m}$ の均一な厚みに塗布し、熱風乾燥し、剥離して高分子電解質組成物ゲルシートを作成した。これらをそれぞれ「高分子電解質組成物ゲルシート-1」ないし「高分子電解質組成物ゲルシート-6」とする。

【0041】

<実施例 21>

(多孔性フィルムに含浸させた高分子電解質組成物固形シートの調製)

実施例 7～12 で得られた「高分子電解質組成物溶液-1」ないし「高分子電解質組成物溶液-6」の溶液中に多孔性ポリプロピレンフィルムを含浸し、マングルで絞り、熱風乾燥し、高分子電解質組成物固形シートを作成した。これらをそれぞれ「高分子電解質組成物固形シート-7」ないし「高分子電解質組成物固形シート-12」とする。

【0042】

<実施例 22>

(多孔性フィルムに含浸させた高分子電解質組成物ゲルシートの調製)

実施例 21 と同様にして、実施例 13～18 で得られた「高分子電解質組成物溶液-7」ないし「高分子電解質組成物溶液-12」の溶液中に多孔性ポリプロピレンフィルムを含浸し、マングルで絞り、熱風乾燥し、高分子電解質組成物ゲルシートを作成した。これらをそれぞれ「高分子電解質組成物ゲルシート-7」ないし「高分子電解質組成物ゲルシート-12」とする。

【0043】

<実施例 23>

(不織布を基材とする高分子電解質組成物シートの調製)

実施例 7～12 で得られた「高分子電解質組成物溶液-1」ないし「高分子電解質組成物溶液-6」の溶液中にポリプロピレン不織布(厚み: $80\mu\text{m}$ 、目付け量: $45\text{g}/\text{m}^2$) を含浸し、マングルで絞り、熱風乾燥し、高分子電解質組成物シートを作成した。これらをそれぞれ「高分子電解質組成物シート-13」ないし「高分子電解質組成物シート-18」とする。

【0044】

<実施例 24>

(不織布を基材とする高分子電解質組成物ゲルシートの調製)

実施例 23 と同様にして、実施例 13 ～ 18 で得られた「高分子電解質組成物溶液-7」ないし「高分子電解質組成物溶液-12」の溶液中にポリプロピレン不織布（厚み：80 μ m、目付け量：45 g/m²）を含浸し、マングルで絞り、熱風乾燥し、高分子電解質組成物ゲルシートを作成した。これらをそれぞれ「高分子電解質組成物ゲルシート-13」ないし「高分子電解質組成物ゲルシート-18」とする。

【0045】

<実施例 25>

(高分子電解質組成物固形含浸正極の調製)

常法により、正極活物質（コバルト酸リチウム）、導電体（アセチレンブラック）、結着剤（ポリフッ化ビニリデン）からなる合剤を正極集電体であるアルミニウム箔に塗布、乾燥し、プレスした、合剤の厚みが0.1 mmの正極活物質シートを準備した。次いで、実施例 7 ～ 12 で得られた「高分子電解質組成物溶液-1」ないし「高分子電解質組成物溶液-6」の溶液中に上記で得られた正極活物質シートを含浸し、熱風乾燥し、高分子電解質組成物含浸正極を作成した。これらをそれぞれ「高分子電解質組成物固形含浸正極-1」ないし「高分子電解質組成物固形含浸正極-6」とする。

【0046】

<実施例 26>

(高分子電解質組成物ゲル含浸正極の調製)

実施例 23 と同様にして、実施例 13 ～ 18 で得られた「高分子電解質組成物溶液-7」ないし「高分子電解質組成物溶液-12」の溶液中に実施例 25 で得られた正極活物質シートを含浸し、熱風乾燥し、高分子電解質組成物ゲル含浸正極を作成した。これらをそれぞれ「高分子電解質組成物ゲル含浸正極-1」ないし「高分子電解質組成物ゲル含浸正極-6」とする。

【0047】

<実施例 27>

(高分子電解質組成物ゲルシートの調製)

「高分子電解質組成物ゲルシート」は上記実施例 19、21、23において得られた「高分子電解質組成物固形シート」をエチレンカーボネート-プロピレンカーボネート混合溶媒 (50:50) 中に浸漬させることによっても得られた。

【0048】

<実施例 28>

(高分子電解質組成物ゲル含浸正極の調製)

「高分子電解質組成物ゲル含浸正極」は上記実施例 25において得られた「高分子電解質組成物固形含浸正電極」をエチレンカーボネート-プロピレンカーボネート混合溶媒 (50:50) 中に浸漬させることによっても得られた。

【0049】

<実施例 29>

(リチウム電池の調製)

常法によって得られた正極と負極の間に上記の実施例によって得られた「高分子電解質組成物固形シート」あるいは「高分子電解質組成物ゲルシート」を挟み積層する。この場合、更に多孔性ポリプロピレンフィルムをも挟んでも良い。このように積層した極群をアルミラミネートフィルムで覆い、四方を熱融着により封止し、リチウム電池とする。

上記リチウム電池は軽量化、薄型化および安全性の向上が達成され、エチレンカーボネート-プロピレンカーボネート混合溶媒系電解質に近いイオン伝導性を有し、2次電池として優れた性能を示すものである。

【0050】

<実施例 30>

(リチウム電池の調製)

「高分子電解質組成物固形含浸正電極」あるいは「高分子電解質組成物ゲル含浸正電極」を正極として使用し、正極と負極の間に上記の実施例によって得られた「高分子電解質組成物固形シート」あるいは「高分子電解質組成物ゲルシート」を挟み積層する。この場合、更に多孔性ポリプロピレンフィルムをも挟んでも

良い。このように積層した極群をアルミラミネートフィルムで覆い、四方を熱融着により封止し、リチウム電池とする。

上記リチウム電池は軽量化、薄型化および安全性の向上が達成され、エチレンカーボネート-プロピレンカーボネート混合溶媒系電解質に近いイオン伝導性を有し、2次電池として優れた性能を示すものである。

【0051】

【発明の効果】

本発明の電池に使用される電解質組成物は高分子成分及び／又はオリゴマーと無機電解質成分に必要な応じて有機溶媒を添加し、必要な応じて不織布や多孔性フィルムなどの支持体を用いることによって強度の向上、薄シート化することでき、又は電極材料に塗布することで軽量化、薄型化および安全性の向上が達成される。更に高分子成分として、リチウムイオン電池に使用されているエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶剤と同じ環状カーボネート基を側鎖に有する重合体やオリゴマーを使用していることから上記の有機溶剤系電解質に近いイオン伝導性を有し、2次電池として優れた性能を示すものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機溶剤系電解質に近いイオン伝導性を有する高分子電解質及び／又はオリゴマー電解質を使用して、単独あるいは支持基材と共にシート状に成型可能であり、また有機溶剤系電解質を容易に吸収してゲル状態にし得る電解液の固形化材料およびそれらを使用した電池を提供すること。

【解決手段】 高分子成分と無機電解質成分を含有する電池に使用される電解質組成物において、該高分子成分が環状カーボネート基を含有する（共）重合体であり、該無機電解質成分がリチウムイオン、ナトリウムイオン及び／又はカリウムイオンを生成する無機化合物と、必要に応じて更に有機溶媒を含有することを特徴とする電解質組成物。

【選択図】 なし

特願 2002-221903

出願人履歴情報

識別番号

[000002820]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

氏 名

大日精化工業株式会社